

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-072443

(43)Date of publication of application : 12.03.2002

(51)Int.Cl.

G03F 1/08
C23C 14/00
C23C 14/06
C23C 14/34
H01L 21/027

(21)Application number : 2000-265315

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 01.09.2000

(72)Inventor : KANEKO HIDEO
INAZUKI SADAOMI
WATANABE MASATAKA
OKAZAKI SATOSHI

(54) METHOD FOR PRODUCING BLANK FOR PHOTOMASK AND PHOTOMASK

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the generation of dust from a target, to obtain blanks for photomasks nearly free of the occurrence of defects and particles and to obtain a photomask.

SOLUTION: In a method for producing blanks for photomasks in which a target and transparent substrates subjected to film formation are disposed in a chamber in such a way that the substrates confront the target, a sputtering gas containing a reactive gas is fed into the chamber and reactive sputtering is carried out to form a phase shift film on each of the substrates, one or more targets comprising at least one selected from simple substances, alloys and compounds of metals and one or more targets comprising single-crystalline silicone are disposed as the above target and the reactive sputtering is carried out while relatively moving the targets and the substrates.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.08.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-72443

(P2002-72443A)

(43) 公開日 平成14年3月12日 (2002.3.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト*(参考)
G 0 3 F 1/08		G 0 3 F 1/08	A 2 H 0 9 5
C 2 3 C 14/00		C 2 3 C 14/00	B 4 K 0 2 9
	14/06		E
	14/34		N
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 P
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-265315(P2000-265315)

(22) 出願日 平成12年9月1日(2000.9.1)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 金子 英雄

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社精密機能材料研究所
内

(72) 発明者 稲月 判臣

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社精密機能材料研究所
内

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトマスク用ブランクス及びフォトマスクの製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 ターゲットと、このターゲットと対向する位置に配設された成膜対象である透明基板とをチャンパ内に備え、このチャンパ内に反応性ガスを含むスパッタガスを供給して、反応性スパッタリングを行うことにより透明基板上に位相シフト膜を成膜するフォトマスク用ブランクス製造方法において、上記ターゲットとして金属の単体、合金、金属化合物から選ばれる少なくとも1種のターゲットと、単結晶シリコンからなるターゲットを各々1個以上配設すると共に、該ターゲットと基板とを相対的に移動させながら反応性スパッタリングを行うことを特徴とするフォトマスク用ブランクス製造方法。

【効果】 本発明によれば、ターゲットからの発塵が著しく減少し、欠陥やパーティクルが発生することが極めて少ないフォトマスク用ブランクス及びフォトマスクを得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ターゲットと、このターゲットと対向する位置に配設された成膜対象である透明基板とをチャンバ内に備え、このチャンバ内に反応性ガスを含むスパッタガスを供給して、反応性スパッタリングを行うことにより透明基板上に位相シフト膜を成膜するフォトマスク用ブランクス製造方法において、上記ターゲットとして金属の単体、合金、金属化合物から選ばれる少なくとも1種のターゲットと、単結晶シリコンからなるターゲットを各々1個以上配設すると共に、該ターゲットと基板とを相対的に移動させながら反応性スパッタリングを行うことを特徴とするフォトマスク用ブランクス製造方法。

【請求項2】 上記ターゲットとして、少なくとも1個のW、Mo、Ti、Ta、Zr、Hf、Nb、V、Co、Cr及びNiから選ばれる金属ターゲットと、少なくとも1個の単結晶シリコンターゲットを用いた請求項1記載のフォトマスク用ブランクス製造方法。

【請求項3】 上記ターゲットとして、少なくとも1個のMSi（但し、MはW、Mo、Ti、Ta、Zr、Hf、Nb、V、Co、Cr及びNiから選ばれる少なくとも1種の金属である）で表されるターゲットと、少なくとも1個の単結晶シリコンターゲットを用いた請求項1記載のフォトマスク用ブランクス製造方法。

【請求項4】 上記MSiターゲットが、化学量論的に安定な組成、又は化学量論的に安定な組成よりもシリコンの量が少ない組成である請求項3記載のフォトマスク用ブランクス製造方法。

【請求項5】 上記位相シフト膜が、酸素、窒素、炭素及びフッ素から選ばれるいずれか1種以上を含むMSi（但し、Mは上記と同じ意味である）を主成分とする請求項1乃至4のいずれか1項記載のフォトマスク用ブランクス製造方法。

【請求項6】 請求項1乃至5のいずれか1項記載の方法により得られたフォトマスク用ブランクスをリソグラフィ法によりパターン形成することを特徴とするフォトマスクの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フォトリソグラフィに用いるフォトマスク用ブランクス及びフォトマスクの製造方法に関し、更に詳述すると、LSI、VLSI等の高密度半導体集積回路、CCD（電荷結合素子）、LCD（液晶表示素子）用のカラーフィルター及び磁気ヘッド等の微細加工に好適に用いられるフォトマスク用ブランクス製造方法及びフォトマスクの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】IC、LSI等の半導体集積回路をはじめとして、CCD（電

荷結合素子）、LCD（液晶表示素子）用のカラーフィルター、及び磁気ヘッド等の微細加工などの広範囲な用途を有するフォトマスクは、一般的には、石英基板等の透光性基板上にクロムを主成分とした遮光膜を所定のパターンで形成したものである。近年では半導体集積回路の高集積化などの市場要求に伴って回路パターンの微細化が進み、これに対して露光波長の短波長化を図ることにより対応してきた。

【0003】しかしながら、露光波長の短波長化は、解像度を改善する反面、焦点深度の減少を招き、パターン転写プロセスの安定性が低下し、製品の歩留まりに悪影響を及ぼすという問題があった。

【0004】このような問題に対し、より微細加工を行うために位相シフト膜と呼ばれる光の干渉を利用して、制御よく微細な形状に加工する方法が提案されている。例えば酸素が添加されたクロム膜やモリブデンシリサイドを位相シフト膜として用い、単独で用いるもの（特開平4-136854号公報）、遮光膜と位相シフト膜とを組み合わせるもの（特公昭62-59296号公報）などが提案されている。

【0005】また、位相シフトマスクの一つとして、遮光される部分に僅かに光を通し、かつ透過部との光の位相を変化させる層（位相シフト膜）を設けたハーフトーン型位相シフトマスクと呼ばれるものが提案されている。

【0006】このハーフトーン型位相シフトマスクとしては、例えばモリブデンシリサイド酸化物（ MoSiO_2 ）、モリブデンシリサイド酸化窒化物（ MoSiON ）などからなる位相シフト膜を有するものが提案されている（特開平7-140635号公報）。

【0007】このようなハーフトーン型位相シフトマスクに限らず、フォトマスクを製造する場合、まず、ターゲットを用いたスパッタリングにより石英基板上に薄膜を形成したフォトマスク用ブランクスを作成する。例えば、モリブデンシリサイド酸化物からなるフォトマスク用ブランクスを製造する際には、モリブデンシリサイドのターゲットを用い、石英基板が置かれたチャンバ内にアルゴンガスと酸素ガスとの混合ガスを供給しながら反応性スパッタリングを行うことにより、石英基板上にモリブデンシリサイド酸化物の薄膜（位相シフト膜）が形成される。

【0008】この場合、モリブデンシリサイドのターゲットは、上記のようにフォトマスク用ブランクスを製造する場合だけでなく、IC、LSI等の半導体集積回路を作製する場合のスパッタリングターゲットとしても使用されているが、このようなモリブデンシリサイドのターゲットは、モリブデンシリサイドとシリコンを加熱処理し、化合させた後、粉碎し、更にこれをプレス成形することにより製造されている。

【0009】しかしながら、金属とシリコン粉末とを焼

結させた焼結体からなる金属シリサイドターゲットを用いて成膜を行うと発塵が多くなり、このため、成膜中に塵等が基板又は薄膜上に付着してパーティクルや欠陥が生じてしまうという問題がある。特に、金属シリサイドターゲットにおいて化学量論比よりSiを多くした場合、Si粒子が多くなるため、更に発塵し易くなってしまうという問題がある。

【0010】本発明は、上記問題点に鑑みなされたもので、パーティクルや欠陥の発生が著しく少ないフォトマスク用ブランクス及びフォトマスクを得ることができるフォトマスク用ブランクの製造方法及びフォトマスクの製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、ターゲットと、このターゲットと対向する位置に配設された成膜対象である透明基板とをチャンバ内に備え、このチャンバ内に反応性ガスを含むスパッタガスを供給して、反応性スパッタリングを行うことにより透明基板上に位相シフト膜を成膜するフォトマスク用ブランクの製造方法において、上記ターゲットとして金属の単体、合金、金属化合物から選ばれる少なくとも1種のターゲットと、単結晶シリコンからなるターゲットを各々1個以上配設すると共に、これらターゲットと基板とを相対的に移動させながら反応性スパッタリングを行うことにより、ターゲット自体からの発塵を極めて少なくすることができ、位相シフト膜中に欠陥、パーティクルの発生が著しく少ない高品質なフォトマスク用ブランクス及びフォトマスクが得られることを見出し、本発明をなすに至った。

【0012】即ち、本発明は、下記のフォトマスク用ブランクス及びフォトマスクの製造方法を提供する。

請求項1：ターゲットと、このターゲットと対向する位置に配設された成膜対象である透明基板とをチャンバ内に備え、このチャンバ内に反応性ガスを含むスパッタガスを供給して、反応性スパッタリングを行うことにより透明基板上に位相シフト膜を成膜するフォトマスク用ブランクの製造方法において、上記ターゲットとして金属の単体、合金、金属化合物から選ばれる少なくとも1種のターゲットと、単結晶シリコンからなるターゲットを各々1個以上配設すると共に、該ターゲットと基板とを相対的に移動させながら反応性スパッタリングを行うことを特徴とするフォトマスク用ブランクの製造方法。

請求項2：上記ターゲットとして、少なくとも1個のW、Mo、Ti、Ta、Zr、Hf、Nb、V、Co、Cr及びNiから選ばれる金属ターゲットと、少なくとも1個の単結晶シリコンターゲットを用いた請求項1記載のフォトマスク用ブランクの製造方法。

請求項3：上記ターゲットとして、少なくとも1個のM

Si（但し、MはW、Mo、Ti、Ta、Zr、Hf、Nb、V、Co、Cr及びNiから選ばれる少なくとも1種の金属である）で表されるターゲットと、少なくとも1個の単結晶シリコンターゲットを用いた請求項1記載のフォトマスク用ブランクの製造方法。

請求項4：上記MSiターゲットが、化学量論的に安定な組成、又は化学量論的に安定な組成よりもシリコンの量が少ない組成である請求項3記載のフォトマスク用ブランクの製造方法。

10 請求項5：上記位相シフト膜が、酸素、窒素、炭素及びフッ素から選ばれるいずれか1種以上を含むMSi（但し、Mは上記と同じ意味である）を主成分とする請求項1乃至4のいずれか1項記載のフォトマスク用ブランクの製造方法。

請求項6：請求項1乃至5のいずれか1項記載の方法により得られたフォトマスク用ブランクスをリソグラフィ法によりパターン形成することを特徴とするフォトマスクの製造方法。

20 【0013】本発明によれば、反応性スパッタ法によりフォトマスク用ブランクス及びフォトマスクを製造する方法において、金属の単体、合金、金属化合物から選ばれる少なくとも1種のターゲットと、単結晶シリコンからなるターゲットを各々1個以上用いると共に、これらターゲットと基板とを相対的に移動させながら反応性スパッタリングを行うことにより、従来の金属シリサイドのターゲット、特に化学量論比よりもSiが多いターゲットを用いた場合に比べてターゲットからの発塵を減少させることができ、この発塵が基板又は薄膜上に付着して欠陥、パーティクルの発生が著しく少なく、従ってパターン欠陥の少ない高品質なフォトマスク用ブランクス及びフォトマスクが得られ、更なる半導体集積回路の微細化、高集積化に十分対応することができるものである。

30 【0014】以下、本発明について更に詳しく説明する。本発明のフォトマスク用ブランクの製造方法は、ターゲットと、このターゲットと対向する位置に配設された成膜対象である透明基板とをチャンバ内に備え、このチャンバ内に反応性ガスを含むスパッタガスを供給して、反応性スパッタリングを行うことにより透明基板上に位相シフト膜を成膜するフォトマスク用ブランクの製造方法において、上記ターゲットとして金属の単体、合金、金属化合物から選ばれる少なくとも1種のターゲットと、単結晶シリコンからなるターゲットを各々1個以上配設すると共に、これらターゲットと基板とを相対的に移動させながら反応性スパッタリングを行うものである。

40 【0015】上記金属の単体としては、W、Mo、Ti、Ta、Zr、Hf、Nb、V、Co、Cr及びNiから選ばれる金属の単体が挙げられる。このようなターゲットは、室温で圧延し、所望の形に切断して得られ

る。なお、Hf、W、Moのような高融点材料は高温で圧延することにより得ることもできる。

【0016】金属化合物又は合金としては、W、Mo、Ti、Ta、Zr、Hf、Nb、V、Co、Cr及びNiから選ばれる少なくとも1種を含む合金、これら金属と酸素、窒素、炭素、フッ素、ケイ素等との金属化合物が挙げられる。

【0017】また、単結晶シリコンは、その抵抗率が低い方が異常放電が少ないことから好ましく、抵抗率は $0.1\Omega\text{cm}$ 以下、特に $0.05\Omega\text{cm}$ 以下であることが好ましい。

【0018】更に、ターゲットとしては、少なくとも1個のMSi（但し、MはW、Mo、Ti、Ta、Zr、Hf、Nb、V、Co、Cr及びNiから選ばれる少なくとも1種の金属である。）で表されるターゲットと、少なくとも1個の単結晶シリコンターゲットを用いることができる。この場合、MSiターゲットが、化学量論的に安定な組成、又は化学量論的に安定な組成よりもシリコンの量が少ない組成であることが好ましい。例えばMがMoの場合には、化学量論比である MoSi_2 ターゲットと、単結晶シリコンターゲットとを用いることができる。これにより、発塵の多い化学量論比よりSiを多く含む MoSi_2 ターゲットなどを用いることなく、実質的に化学量論比よりSiを多く含む発塵の少ないターゲットが得られる。

【0019】ターゲットとしては、例えば円板状、正方形板状、長方形板状、円筒状等の種々の形状のターゲットを用いることができるが、特に円板状のターゲットが好ましい。なお、円板状ターゲットの直径は通常 50mm ～ 400mm 程度、厚みは 3mm ～ 20mm 程度である。

【0020】なお、成膜に用いる基板としては、特に制限されず、例えば透明な石英基板、アルミノシリケートガラス、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウムが好ましい。

【0021】本発明の製造方法は、金属の単体、合金、金属化合物から選ばれる少なくとも1種のターゲットと、単結晶シリコンからなるターゲットを各々1個以上用い、これらターゲットと基板とを相対的に移動させながら反応性スパッタリングを行うものである。

【0022】本発明において、ターゲットと基板とを相対的に移動させるということは、基板に対してターゲットを移動させてもよく、ターゲットに対して基板を移動させてもよく、又はターゲット及び基板の両方を移動させてもよく、要するに、基板位置とターゲット位置とが異なる位置となるように何らかの方法で移動させることをいう。

【0023】具体的には、図1に示したようなスパッタ装置を用いて反応性スパッタリングを行うことができる。この図1のスパッタ装置は、回転可能な円盤状ター

ゲット支持台3と、回転可能な円盤状基板支持台4とを備え、ターゲット支持台3の所定位置に異なる種類の第1のターゲット1と第2のターゲット1aとをそれぞれ配置し、これらターゲットと対峙するように基板2、2を基板支持台4に取り付け、ターゲット支持台3を固定した状態で、基板支持台4を図1中矢印方向に回転させながら反応性スパッタリングを行うものである。なお、図1では、基板及びターゲットは2個ずつ配置しているが、基板は1個でもよく、ターゲットは少なくとも2種の2個以上であれば特に制限されず、更に複数個設けることもできる。

【0024】また、図2に示したように、基板支持台4を固定した状態でターゲット1、1aを配置したターゲット支持台3を図2中矢印方向に回転させながら反応性スパッタリングを行うこともできる。更に、図示を省略しているが、ターゲット支持台3及び基板支持台4を互いに異なる方向に回転させながら反応性スパッタリングを行うこともできる。

【0025】更に、①交互に2種のターゲットを複数個設けて、基板を回転運動又は並進運動させることにより、ターゲットと基板とを相対的に移動させながら反応性スパッタリングを行う方法、②チャンパ内の一方向に金属ターゲット、他方に単結晶シリコンターゲットを各々1個ずつ設けて、これらターゲット間で基板を往復運動させながら反応性スパッタリングを行う方法、③図3に示したように、少なくとも2種のターゲット1…を各々複数個設けて、例えばベルトコンベア等の移動機構5上に取り付けられた複数個の基板2を図3中矢印方向に連続的に移動させながら反応性スパッタリングを行う方法などを採用することもできる。

【0026】スパッタリング方法としては、直流(DC)電源を用いたものでも、高周波(RF)電源を用いたものでもよく、またマグネトロンスパッタリング方式であっても、コンベンショナル方式であってもよい。なお、成膜装置は通過型でも、枚葉型でも構わない。

【0027】成膜する際のスパッタリングガスの組成は、アルゴン等の不活性ガスに酸素ガスや窒素ガス、各種酸化窒素ガス、各種酸化炭素ガス等の炭素を含むガスを成膜される位相シフト膜が所望の組成を持つように、適宜に添加することにより成膜することができる。この場合、炭素を含むガスとしては、メタン等の各種炭化水素ガス、一酸化炭素や二酸化炭素の酸化炭素ガス等があるが、二酸化炭素は炭素源及び酸素源として使用できると共に、反応性が低く安定なガスであることから特に好ましい。

【0028】このようにして成膜される位相シフト膜は、酸素、窒素、炭素及びフッ素から選ばれるいずれか1種以上を含むMSi（但し、MはW、Mo、Ti、Ta、Zr、Hf、Nb、V、Co、Cr及びNiから選ばれる少なくとも1種の金属である。）を主成分とする

ものが好ましく、これらの中でもMoSiOC膜、MoSiONC膜、MoSiFONC膜が好ましい。

【0029】具体的には、MoSiOCを成膜する場合には、ターゲットとしてモリブデンと単結晶シリコンとの2種のターゲットを用い、スパッタガスとしてアルゴンガスと二酸化炭素ガスとの混合ガスを用いて反応性スパッタリングを行うことが好ましい。また、MoSiONC膜を成膜する場合には、ターゲットとしてモリブデンと単結晶シリコンとを用い、スパッタガスとしてアルゴンガスと二酸化炭素ガスと窒素ガスとの混合ガスを用いて反応性スパッタリングを行うことが好ましい。

【0030】次に、本発明のフォトマスク用ブランクスを用いてフォトマスクを製造する場合は、図4(A)に示したように、上記のようにして基板11上に位相シフト膜12を形成した後、この位相シフト膜12の上にレジスト膜13を形成し、図4(B)に示したように、レジスト膜13をパターンニングし、更に、図4(C)に示したように、位相シフト膜12をドライエッチング又はウェットエッチングした後、図4(D)に示したように、レジスト膜13を剥離する方法などが採用し得る。この場合、レジスト膜の塗布、パターンニング(露光、現像)、ドライエッチング又はウェットエッチング、レジスト膜の除去は、公知の方法によって行うことができる。

【0031】本発明の製造方法により得られるフォトマスクは、膜中のパーティクルや欠陥が極めて少なく、従ってパターン欠陥の発生を少なくすることができるものである。

【0032】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0033】【実施例1】6"角の石英基板と、ターゲットとして単結晶シリコン1個と、モリブデンターゲット1個とを設けた図1に示したようなスパッタ装置を用いて、ArとCO₂とN₂とを流量比で7:4:4に混合したスパッタガスを流して、基板を回転させながらDCマグネトロンスパッタ法によりMoSiONC膜を膜厚150nmに成膜した。

【0034】得られたMoSiONC膜の0.3μm以上の大きさのパーティクル数をレーザー散乱光で測定した。結果を表1に示す。

【0035】【実施例2】6"角の石英基板と、ターゲットとして単結晶シリコン1個と、MoSi₂ターゲット1個とを設けた図1に示したようなスパッタ装置を用いて、ArとCO₂とN₂とを流量比で7:4:4に混合したスパッタガスを流して、基板を回転させながらDC

マグネトロンスパッタ法によりMoSiONC膜を膜厚150nmに成膜した。

【0036】得られたMoSiONC膜の0.3μm以上の大きさのパーティクル数をレーザー散乱光で測定した。結果を表1に示す。

【0037】【比較例1】ターゲットとしてMoSi₂を1個設けたスパッタ装置を用いた以外は実施例1と同じ条件でMoSiONC膜を膜厚150nmに成膜した。

【0038】得られたMoSiONC膜の0.3μm以上の大きさのパーティクル数をレーザー散乱光で測定した。結果を表1に示す。

【0039】

【表1】

	MoSiONC膜のパーティクル数
実施例1	61個
実施例2	103個
比較例1	2538個

【0040】

【発明の効果】本発明によれば、金属の単体、合金、金属化合物から選ばれる少なくとも1種のターゲットと、単結晶シリコンからなるターゲットを各々1個以上用いると共に、これらターゲットと基板とを相対的に移動させながら反応性スパッタリングを行うことによって、ターゲットからの発塵が著しく減少し、欠陥、パーティクルの発生が極めて少ない高品質なフォトマスク用ブランクス及びフォトマスクを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のスパッタ装置を示した概略側面図である。

【図2】同別のスパッタ装置の概略側面図である。

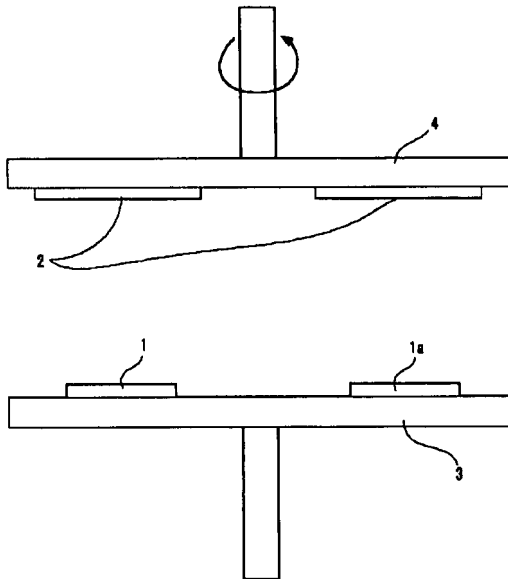
【図3】同更に別のスパッタ装置の概略側面図である。

【図4】フォトマスクの製造方法を示した説明図であり、(A)はレジスト膜を形成した状態、(B)はレジスト膜をパターンニングした状態、(C)はドライエッチング又はウェットエッチングを行った状態、(D)はレジスト膜を除去した状態の概略断面図である。

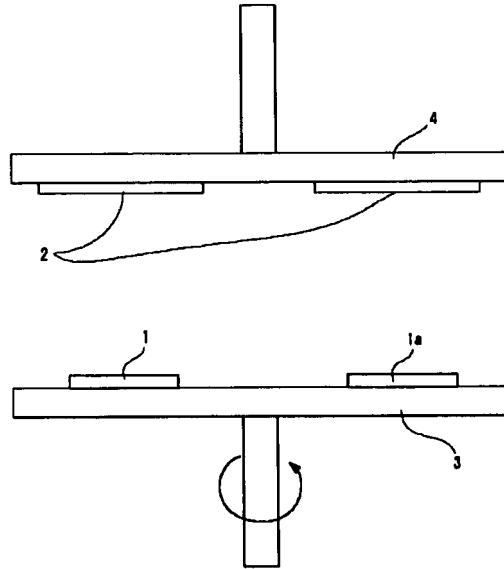
【符号の説明】

- 1 ターゲット
- 2 11 基板
- 3 ターゲット支持台
- 4 基板支持台
- 12 位相シフト膜
- 13 レジスト膜

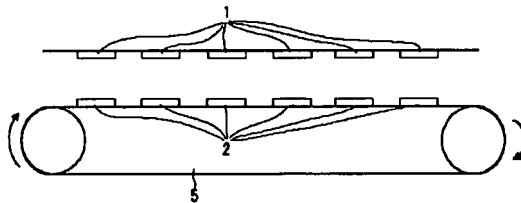
【図1】



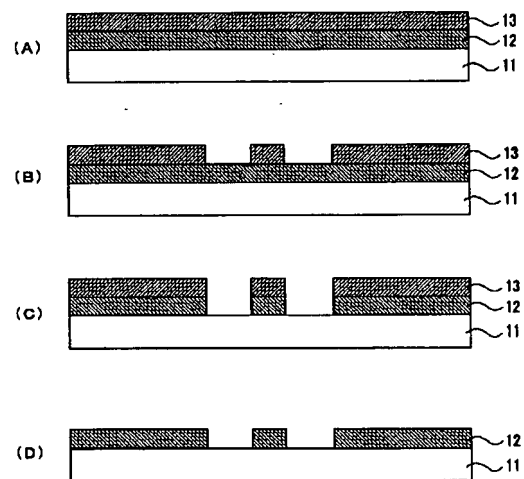
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 渡邊 政孝
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社精密機能材料研究所
内

(72)発明者 岡崎 智
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社精密機能材料研究所
内

Fターム(参考) 2H095 BB03 BB31 BC08
4K029 AA08 BA52 BD00 BD01 BD04
CA06 DC03 DC05 DC39 EA05